

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-148930

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/033

(21)Application number : 08-306804

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1996

(72)Inventor : NAKAMORI MASAHIKO
NAGAHARA SHIGENORI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN ORIGINAL PLATE FOR PRINTING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin original plate for printing not contg. coarse particles in the dispersed phase of the photosensitive layer, giving a printing plate excellent in reproducibility of relief shape, developable with an aq. developer and excellent in ink resistance and to obtain a photosensitive printing plate using the original plate.

SOLUTION: A photosensitive layer is laminated on a substrate to obtain the objective photosensitive resin original plate for printing. The photosensitive layer contains hydrophobic and hydrophilic polymers and has a phase separated structure consisting of dispersed and continuous phases. The particle diameter of particles forming the dispersed phase has $\leq 80\%$ coefft. of variation represented by the equation (coefft. of variation) = (standard deviation of particle diameter)/(average particle diameter) $\times 100$. The particles are core-shell particles each consisting of a hydrophobic polymer- contg. core and a hydrophilic polymer-contg. shell coating the core. The photosensitive layer is formed by mixing a compsn. contg. one kind of hydrophilic polymer, at least two kinds of hydrophobic polymers, a crosslinking agent, a photopolymn. Initiator and a solvent dissolving or swelling the hydrophilic polymer and forming dispersed and continuous phases by phase separation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-148930

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 F 7/00
7/004
7/028
7/033

5 0 2
5 0 3

G 0 3 F 7/00 5 0 2
7/004 5 0 3 Z
7/028
7/033

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-306804

(22) 出願日 平成8年(1996)11月18日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中森 雅彦

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂印刷用原版およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 感光層の分散相中に粗大粒子が存在せず、得られる印刷版のレリーフ形状の再現性が優れ、同時に水系現像液で現像可能でかつ耐インキ性に優れた感光性樹脂印刷用原版、およびそれを用いた感光性印刷版を提供する。

*

変動係数 = (粒子径の標準偏差 / 平均粒子径) × 100 (I)

この原版は、分散相が、疎水性ポリマーを含有するコアと、当該コアを被覆する、親水性ポリマーを含有するシェルとからなるコアシェル粒子である。この感光層は、親水性ポリマーと、少なくとも2種の疎水性ポリマー

* 【解決手段】 支持体上に、感光層が積層された感光性樹脂印刷用原版であって、当該感光層が、疎水性ポリマーと親水性ポリマーを含有し、分散相と連続相とからなる相分離構造を有し、かつ当該分散相の粒子径について下記一般式 (I) で表される変動係数が80%以下であることを特徴とする感光性樹脂印刷用原版である。

と、架橋剤と、光重合開始剤と、親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤を含有する組成物を混合し、相分離によってコアシェル粒子の分散相と連続相を形成してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、感光層が積層された感光性樹脂印刷用原版であって、当該感光層が、疎水性ポリマーと親水性ポリマーを含有*

$$\text{変動係数} = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100 \quad (1)$$

【請求項2】 分散相が、疎水性ポリマーを含有するコアと、当該コアを被覆する、親水性ポリマーを含有するシェルとからなるコアシェル粒子であることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂印刷用原版。

【請求項3】 分散相の平均粒子径が0.001~10 μm、かつ標準偏差が0.001~3 μmであることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性樹脂印刷用原版。

【請求項4】 分散相の最大粒子径が25 μm以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の感光性樹脂印刷用原版。

【請求項5】 感光層が、親水性ポリマーと、少なくとも2種の疎水性ポリマーと、架橋剤と、光重合開始剤と、当該親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤を混合し、相分離によってコアシェル粒子の分散相と連続相を形成させることを特徴とする感光性樹脂印刷用原版的製造方法。

【請求項6】 少なくとも1種の疎水性ポリマーが、ラテックスとして配合されることを特徴とする請求項5に記載の感光性樹脂印刷用原版的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系現像液で現像可能な感光性樹脂印刷用原版およびそれを用いた感光性樹脂印刷版に関し、特に印刷性に優れたフレキシ印刷用として有用な感光性樹脂印刷用原版およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のフレキシ印刷用の感光性樹脂原版としては、有機溶剤で現像するものが知られているが、毒性、引火性等の人体および環境への安全性に問題があった。そのため、これらに代わるものとして、水系現像液で現像可能な印刷用原版が提案されており、例えば以下の感光性樹脂組成物からなるものである。

①共役ジエン系炭化水素とα、β-エチレン性不飽和カルボン酸またはその塩を必須成分とし、これにモノオレフィン系不飽和化合物とを含む共重合体と、光重合性不飽和単量体、光増感剤を含有する感光性樹脂組成物（特開昭52-134655号公報、特開昭53-10648号公報、特開昭61-22339号公報参照）、②共役ジエン系炭化水素重合体または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物との共重合体、親水性高分子化合物、非気体性エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性エラストマー組成物（特開昭60-211451号公報参照）、

*し、分散相と連続相とからなる相分離構造を有し、かつ当該分散相の粒子径について下記一般式(1)で表される変動係数が80%以下であることを特徴とする感光性樹脂印刷用原版。

(1)

③α、β-エチレン性不飽和基を有する疎水性オリゴマー、エラストマー水膨潤性物質および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物（特開昭60-173055号公報参照）等がある。

④印刷版の機械的強度、反発弾性等の性能の向上を目的として、硬質の有機微粒子を含有する感光性樹脂組成物（特開昭63-8648号公報参照）、⑤水現像性の付与、水性インク耐性の付与および印刷性の向上を目的として、架橋性樹脂微粒子を含有する感光性樹脂組成物（特開平2-175702号公報、特開平3-228060号公報、特開平4-293907号公報、特開平4-293909号公報、特開平4-294353号公報、特開平4-340968号公報、特開平5-32743号公報、特開平5-150451号公報、特開平5-204139号公報参照）、⑥印刷版のインキ受容性向上を目的として2相構造を有し、シアゾ化合物、重クロム酸塩を連続相に含み、分散相に10 μm以下の粒子を含有する感光性樹脂組成物（特公昭59-36731号公報参照）等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述の①の感光性樹脂組成物を用いた印刷用原版においては、水系の現像液、例えばアルカリ水溶液またはアルカリ水溶液-有機溶剤系による現像は可能であるが、pH5.0~9.0のいわゆる生活用水による現像が困難であり、かつ印刷版のレリーフ部の耐インキ性が不十分であるといった問題がある。上述の②または③の感光性樹脂組成物を用いた印刷用原版においては、水系現像を可能とするためには親水性成分が連続相に含まれていることが必要であり、その場合、親水性成分の含有量は熱力学的な安全性上、分散相形成成分の含有量よりも多くする必要があるが、このような原版では、水現像性と印刷版のレリーフ部の耐インキ性の両立が困難である。

【0005】上述の④の感光性樹脂組成物を用いた印刷用原版においては、水現像性と、印刷版のレリーフ部の画像再現性、解像度、硬度、ゴム弾性、機械的強度および耐インキ性のバランスが硬質の有機樹脂微粒子の粒径と含有量に支配され、各特性を同時に満足することが困難である。上述の⑤の感光性樹脂組成物を用いた印刷用原版においては、架橋樹脂微粒子により水現像性を付与することが可能となるが、原版が架橋樹脂微粒子のみで構成されるため、樹脂微粒子同志の融着、凝集が発生するため、安定した生産が困難である。上述の⑥の感光性樹脂組成物を用いた印刷用原版においては、平版印刷版等の薄膜版では実用性があるが、フレキシ版等の厚膜版

に適用することは困難である。

【0006】そこで、本発明者等は、先に特開平2-305805号公報において、ゴム弾性を有し、水系現像液で現像可能でかつ耐インキ性に優れたフレキシ印刷用として有用な感光性樹脂組成物を提案した。さらに、特開平3-72353号公報、特開平3-171139号公報、特開平7-168358号公報において、感光性樹脂印刷用原版における感光性樹脂層の疎水性の相と親水性の相の相構造を制御し、感光性樹脂層中の分散相の平均粒子径を0.001~10 μ mとする印刷性に優れた感光性樹脂印刷用原版を提案した。

【0007】しかし、最近のフレキシ印刷の市場は、高級印刷へ移行しており、微細かつ複雑な印刷パターンへの対応が要求されている。

【0008】それに対し、上述の水系現像型のフレキシ印刷版は、感光層中の親水性ポリマーを溶解、膨潤させることにより、感光層中の分散相を除去することでレリーフを形成しているため、分散相中に粗大粒子が存在すると、現像中にレリーフの網点が欠けたり、飛んだりする恐れがあり、レリーフ形成の再現性に問題がある。 *20

$$\text{変動係数} = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100 \quad (1)$$

【0011】好適な実施態様は以下のとおりである。

(2)分散相が、疎水性ポリマーを含有するコアと、当該コアを被覆する、親水性ポリマーを含有するシェルとからなるコアシェル粒子である上記(1)の感光性樹脂印刷用原版。

(3)分散相の平均粒子径が0.001~10 μ m、かつ標準偏差が0.001~3 μ mである上記(1)または(2)の感光性樹脂印刷用原版。

(4)分散相の最大粒子径が25 μ m以下である上記(1)~(3)のいずれかの感光性樹脂印刷用原版。

【0012】また、本発明は、(5)感光層が、親水性ポリマーと、少なくとも2種の疎水性ポリマーと、架橋剤と、光重合開始剤と、当該親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤を混合し、相分離によってコアシェル粒子の分散相と連続相を形成させることを特徴とする感光性樹脂印刷用原版の製造方法である。好適には、(6)少なくとも1種の疎水性ポリマーが、ラテックスとして配合される上記(5)の感光性樹脂印刷用原版の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂印刷用原版は、支持体上に、感光層が積層されたものである。本発明に使用される支持体は、感光性樹脂印刷用として公知の支持体が使用され、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の材料からなるフィルムが使用される。この支持体の厚みは、通常10~200 μ m程度、好ましくは50~150 μ m程度である。

*【0009】本発明は、上記の欠点を解決しようとするものであり、その目的は、感光層の分散相中に粗大粒子が存在せず、得られる印刷版のレリーフ形状の再現性が優れ、同時に水系現像液で現像可能でかつ耐インキ性に優れた感光性樹脂印刷用原版、およびそれを用いた感光性印刷版を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、感光層中の分散相の最大粒子径を制御することはもちろんのこと、感光層中の分散相の粒子径を小さくし、かつ粒径分布を狭くすることで、粗大粒子が存在せず、印刷版のレリーフの造形性、再現性を向上させ、印刷性を向上させるに至った。即ち、本発明は(1)支持体上に、感光層が積層された感光性樹脂印刷用原版であって、当該感光層が、疎水性ポリマーと親水性ポリマーを含有し、分散相と連続相とからなる相分離構造を有し、かつ当該分散相の粒子径について下記一般式(1)で表される変動係数が80%以下であることを特徴とする感光性樹脂印刷用原版である。

【0014】感光層は、疎水性ポリマーと親水性ポリマーを含有し、分散相と連続相とからなる相分離構造を有するものである。このような相構造としては、例えば以下の3つの構造が例示される。

①疎水性ポリマーが粒子状の分散相で、親水性ポリマーがその周りを取り囲む連続相となった構造。

②疎水性ポリマーがコアで親水性ポリマーがシェルとなったコアシェル粒子が分散相であり、さらに当該疎水性ポリマーとは別の疎水性ポリマーを主成分とする連続相が分散相の周りを取り囲む構造。

③親水性ポリマーが粒子状の分散相で、疎水性ポリマーがその周りを取り囲む連続相となった構造。

【0015】本発明においては、感光層は、上記の3つの相構造の中でも②の相構造を有することが好ましい。それは、②の相構造であれば、疎水性ポリマーの含有量を多く親水性ポリマーの含有量を少なくできるので耐インキ性を付与し、かつ現像時には、分散相の親水性ポリマーからなるシェルが吸水膨潤して現像液中に分散するが、同時に疎水性ポリマーからなるコアも現像液中に分散させることができるので、耐インキ性を保持したまま水現像性を付与できるからである。以下、②の相構造を有する感光層を持つ感光性樹脂印刷用原版について説明する。

【0016】②の相構造を有する感光層は、親水性ポリマーと、少なくとも2種の疎水性ポリマーと、架橋剤と、光重合開始剤と、当該親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤を含有する組成物からなる。

【0017】本発明において、親水性とは、水または水を主成分とする現像液に対して溶解または膨潤する性質

をいい、疎水性とは、水または水を主成分とする現像液に対して溶解および膨潤しない性質をいう。

【0018】本発明で使用される疎水性ポリマーとしては、汎用のエラストマーとして用いられるものが挙げられる。例えば、共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体、共役ジエン系炭化水素を含まない重合体等が挙げられる。

【0019】具体的には、1, 4-ポリブタジエン、1, 2-ポリブタジエン、アクリロニトリルゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム、クロロブレンゴム、ポリウレタンゴム、ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ブタジエン-（メタ）アクリル酸コポリマー、ブタジエン-（メタ）アクリル酸-アクリル酸エステルコポリマー、シリコンゴム、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等の、得られる印刷版にゴム弾性を付与できるポリマーや、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリイソプロピル（メタ）アクリレート、ポリn-ブチル（メタ）アクリレート等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルやこれらのブロックまたはグラフト共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等の、得られる印刷版に硬度や安定性を付与するポリマーが挙げられる。

【0020】上記のポリマーは、後述する架橋剤と反応できるよう、またポリマー同志反応できるように必要に応じて変性してもよい。

【0021】本発明においては、疎水性ポリマーは上述のポリマーのうち少なくとも2種使用されるが、そのうち少なくとも1種はラテックスとして配合されることが好ましい。このラテックスは、好ましくは0.01~10 μ m、より好ましくは0.1~5 μ mの直径を有する真球、または球に近い形として水に分散しているものが好ましい。ポリマーを分散させるために、乳化剤、界面活性剤、保護コロイド等が配合されていてもよい。またラテックスの固形分としては、好ましくは20~90%、より好ましくは35~70%であり、ラテックスのpHとしては、好ましくは5.0~11.0である。ラテックスの製法は、一般に工業的に知られている乳化重合等の方法が採用される。

【0022】従来、疎水性ポリマーから粒子を得るためには、疎水性ポリマーの塊を溶剤を用いて混練する製法（ポリマーの微粉碎→膨潤・溶解→微分散）が用いられてきた。この製法の場合、分散相の粒径分布を狭くするのに多くの時間を要し、生産性が大きく低下する。生産

性を考慮した場合、分散相の粒径分布を狭くすることを妥協せざるを得ない場合も考えられる。しかし、本発明では疎水性ポリマーのうち少なくとも1種を微細ではば均一なラテックスとして配合し、その他の疎水性ポリマーと一緒に混練しているので、その疎水性ポリマーを均一でかつ微細な粒子とするまでの時間を短縮することができ、生産性を低下しない。またラテックスは水分散液であるため、有機溶剤の使用量を少なくすることができる。

【0023】分散相のコアを構成する疎水性ポリマー、連続相の主成分である疎水性ポリマーのどちらの疎水性ポリマーをラテックスとして配合してもよい。

【0024】本発明において、少なくとも2種の疎水性ポリマーのうち、少なくとも1種の疎水性ポリマーのガラス転移点(T_g)は、好ましくは50℃以下、より好ましくは20℃以下である。このT_gが50℃を超える場合には、得られる感光性樹脂印刷版のゴム弾性が大きく低下するので印刷性能が大きく低下して好ましくない。

【0025】本発明で使用される親水性ポリマーとしては、-COOH、-COOM、-OH、-NH₂、-SO₃H等の親水性基を有するポリマーであり、例えば、（メタ）アクリル酸またはその塩類の重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、-COOM基を有するポリウレタン、-COOM基を有するポリウレタン、-COOM基を有するポリエステル、-COOM基を有するエポキシ化合物、-COOM基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。これらの親水性ポリマーは単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。上記のポリマーは、後述する光重合性モノマーや架橋剤と反応できるよう、またポリマー同志反応できるように必要に応じて変性してもよい。

【0026】ここで、Mは1価の金属イオン（例えば、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Fr⁺等）、2価の金属イオン（例えば、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Ra²⁺等）、3価の金属イオン（例えば、Al³⁺、Fe³⁺等）または置換または無置換のアモンニウムイオンのいずれかをいう。上記の-COOM基を有する親水性ポリマーにおいては、水現像性および耐インク性を両立させる点から、-COOM基は50~50000当量/10⁶gであることが好ましい。これらの-COOM基を有する親水性ポリマーは、

-COOH基を有するポリマーを製造した後、Mイオンを有するアルカリ（例えば、水酸化物、炭酸塩、アルコキサイド等）またはアミン化合物で中和することにより調製してもよい。

【0027】親水性ポリマーは、疎水性ポリマーの合計100重量部に対して、5～50重量部、特に10～30重量部配合されることが好ましい。親水性ポリマーの配合量が5重量部未満の場合、得られる印刷用原版の水現像性が劣り、逆に50重量部を超える場合、得られる印刷版の耐インク性が劣る傾向にあり、好ましくない。

【0028】本発明に使用される架橋剤としては、反応性基を1つまたは2つ以上有するモノマーおよび/またはオリゴマーであり、つまり光照射により単独で、または疎水性ポリマー、親水性ポリマーと反応し得るモノマーおよび/またはオリゴマーである。

【0029】このような架橋剤、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*iso*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*iso*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、2,3-ジクロロプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*-*t*-ブチルアミノエ

チル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアクリルアミド等の1分子中に1個のラジカル重合性エチレン基を有するモノマーまたはそのオリゴマーが挙げられる。

【0030】またエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールアリルオキシジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリシヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリシヒドロキシメチルエタントリ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリシヒドロキシメチルプロパンジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリシヒドロキシメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、オリゴブタジエン（メタ）アクリレート、オリゴブタジエンジ（メタ）アクリレート、オリゴイソブレンジ（メタ）アクリレート、オリゴプロピレン（メタ）アクリレート、オリゴプロピレンジ（メタ）アクリレート等のような1分子中に2個以上のラジカル重合性エチレン基を有する化合物が挙げられるが、その他に、1分子中にエチレン基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の反応性の官能基を複数個有する化合物も挙げられる。これらの架橋剤は、感光層を構成する樹脂組成物中、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～40重量%配合される。

【0031】本発明に使用される光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベン

ゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロロアントラキノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、感光層を構成する樹脂組成物中、好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.1~3重量%配合される。

【0032】本発明に使用される、親水性ポリマーを溶解または膨潤する溶剤とは、親水性ポリマーを溶解または膨潤するが、疎水性ポリマーに対する膨潤度が小さい溶剤であり、極性の高い溶剤が挙げられる。具体的には、水、炭素数が1~5のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール等が挙げられ、これらは、単独であるいは複数組み合わせ使用し得る。水には、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルエーテルスルホン酸ソーダ等の界面活性剤；脂肪酸をはじめとするアニオン系界面活性剤；ノニオン系界面活性剤；カチオン系界面活性剤等が挙げられる。また、水、アルコールは水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム等の塩を含有してもよい。

【0033】親水性ポリマーを膨潤できるものであれば、エステル系、アミド系、ケトン系等の溶剤も使用できる。例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0034】さらには、上記溶剤に加えて、疎水性ポリマーを溶解または膨潤する溶剤を使用することが好ましい。この溶剤は、疎水性ポリマーを溶解または膨潤するが、親水性ポリマーに対する膨潤度が小さい溶剤である。具体的には、トルエン、クロロホルム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シロクヘキサン等が挙げられる。

【0035】この場合、親水性ポリマーを溶解または膨潤する溶剤／疎水性ポリマーを溶解または膨潤する溶剤は1/15~10/1、特に1/2~1/10程度が好ましい。

【0036】感光層を構成する組成物中には、必要に応じて酸化安定剤、重合禁止剤等を添加してもよい。

【0037】本発明で使用される酸化安定剤としては、一般的に知られているヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、有機リン化合物、有機イオン化合物等が挙げられ、感光層を構成する樹脂組成物中、好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.1~3重量%

配合される。

【0038】本発明で使用される重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、カテコール、*p*-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等が挙げられ、これらの重合禁止剤は、光重合反応や光架橋反応を制御することなく、熱による反応を防止するために配合されるものであり、感光層を構成する樹脂組成物中、好ましくは0.001~5重量%配合される。

【0039】感光層の形成は、親水性ポリマーと、少なくとも2種の疎水性ポリマーと、架橋剤と、光重合開始剤と、親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤、必要に応じて疎水性ポリマーを膨潤または溶解させる溶剤を含有する組成物をニーダーや押出機で混練りして相分離・分散させた後に成形する方法、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとをニーダーや押出機混練りして均一に相溶させた後に成形する方法等の公知の方法が採用される。

【0040】また、親水性ポリマーおよび疎水性ポリマーは予め重合させたものを用いても、感光性樹脂組成物の製造過程でモノマーを配合しそれを重合させてもよい。特に、②の相構造の、疎水性ポリマーのコアと親水性ポリマーのシェルからなる分散相のコアシェル粒子を形成するために、親水性ポリマーの製造にはエマルジョン重合等がしばしば採用される。

【0041】上記組成物を混練した場合には、少なくとも2種の疎水性ポリマーは微分散し、一方、親水性ポリマーは、親水性ポリマーを溶解または膨潤させる溶剤により溶解または膨潤する。そして、これらの疎水性ポリマーのうち、親水性ポリマーとより親和性の大きい疎水性ポリマーのまわりを、膨潤または溶解した親水性ポリマーが被覆して、当該疎水性ポリマーがコア、親水性ポリマーがシェルとなってコアシェル粒子を形成し、これが分散相となる。そして、親水性ポリマーとより親和性が小さい疎水性ポリマーが連続相となる。

【0042】少なくとも2種の疎水性ポリマーのうち、少なくとも1種をラテックスとして配合した場合には、残りの疎水性ポリマーの分散粒子が当該ラテックスのポリマー粒子と同程度に微細でかつ均一な粒子となるまでの時間が短縮され、かつ微細でかつ均一な分散相を形成できる。

【0043】②の相構造を有する感光層においては、シェルの親水性ポリマー相および連続相である疎水性ポリマー相は、それぞれ未硬化の状態では化学的に架橋されないことが好ましいが、コアの疎水性ポリマー相は未硬化の状態では架橋されていても架橋されていなくてもかまわない。また、疎水性ポリマー相と親水性ポリマー相とは、硬化前および硬化後において、互いに化学的に結合されていても結合されていなくともかまわない。

【0044】本発明では、感光性樹脂層中の分散相の粒

子径分布の善し悪しを判断する指標として、ポリマーアロイの相構造の解析に広く用いられている画像解析装置を用いて算出される分散相の平均粒子径、最大粒子径、標準偏差および変動係数を用いる。本発明中で実施した測定方法を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0045】まず、感光性樹脂原版に対して露光を行う。そしてSEM（走査型電子顕微鏡）を用いてこの露光済みの感光性樹脂層の相構造写真（倍率1000倍）を撮り、この写真上にPETフィルムを貼り、分散相のマーキングを行う。マーキング済みのPETフィルムを画像解析装置（Image Analyzer V10 東洋紡績（株）製）のステージに置く。CCDカメラ（XC-77（株）ソニー製）を用いて画像の読み込みを行い、上述の画像解析装置を用いて平均粒子径を個々の分散相の面積から算出する。この時、同時に標準偏差、変動係数および最大粒子径も算出される。ここでいう変動係数とは以下の式で表される。

変動係数 = (分散相の粒子径の標準偏差 / 分散相の平均粒子径) × 100

【0046】本発明の感光層における分散相の最大粒子径は、好ましくは25μm以下、より好ましくは10μm以下であり、分散相の平均粒子径は、好ましくは0.001~10μm、より好ましくは0.001~3μmであり、分散相の粒子径の標準偏差は0.001~3μm、より好ましくは0.001~1μmである。また、これらの平均粒子径、標準偏差から算出される変動係数は80%以下であり、得られる感光製樹脂印刷版の印刷性、網点形状の良好性等を考慮すると50%以下が好ましい。最大粒子径、平均粒子径、標準偏差および変動係数が上記の範囲から外れる場合、得られる原版の現像性が低下したり、現像中にレリーフ中の網点が欠けたりあるいは飛んだりして、レリーフ形成の再現性に問題がある場合がある。

【0047】分散相の粒子の最大粒子径、平均粒子径、標準偏差および変動係数を上記の範囲とする方法としては、少なくとも2種の疎水性ポリマーのうち、少なくとも1種の疎水性ポリマーを所定の粒径、粒子径分布を有するラテックスとして配合する方法、機械的に大きな剪断力を用いて疎水性ポリマーを微細に分散する方法等が採用される。

【0048】また、要求される物性に応じて、原材料、構造、製造方法など適宜選択し、目的とする感光性樹脂印刷用原版を得ることができる。例えば、印刷用樹脂原版に要求される物性としては、JIS-K6301に準じるスプリング式硬さ試験（A型）法で測定される硬度が30~80度、反発弾性率が20%以上であることが印刷特性上望ましい。

【0049】本発明の感光性樹脂印刷用原版を用いて作製した印刷版が水系インク、油性インクおよびUVイン

クに対して十分な耐久性を有するためには、印刷版の感光層中の硬化後の親水性ポリマーの水に対する溶解度が2%未満、特に1%未満であることが好ましい。

【0050】本発明の感光性樹脂印刷用原版は、好ましくは支持体上に接着層、感光層、粘着防止層およびカバーフィルムから構成される。その製造方法としては、感光層を構成する組成物を中心に支持体およびカバーフィルムの両層材料を熱プレス、キャスト成形、カレンダー加工、コーティング方法等の方法により所望の厚さ、幅の感光性樹脂印刷用原版を作製することができる。

【0051】このような感光性樹脂印刷用原版は紫外線照射により硬化する。硬化の際に照射する紫外線は、150~500nm、特に300~400nmの波長を有するものが好ましく、そのような紫外線の光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ等が望ましい。

【0052】本発明の感光性樹脂印刷版は、上記の感光性樹脂印刷用原版を上記光源下で透明画像を有するネガフィルムを密着させて紫外線を照射し画像露光させた後、露光されない未硬化部分の非画像部を現像液を用いて除去してレリーフ画像を形成することにより得られる。溶解除去された未硬化の感光性樹脂は乳濁液あるいは懸濁状溶液となって現像槽中に残る。

【0053】使用される現像液は、水系の現像液に界面活性剤が添加されており、前述の親水性ポリマーはこの界面活性剤が添加された現像液に溶解または分散するものを使用することが重要である。即ち、作業安全性、環境への安全性、入手し易さ等から使用可能な現像液を決定し、これに合わせて感光層に使用する親水性ポリマーを選択する。

【0054】上記の界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等を幅広く使用することができる。界面活性剤の添加量は、現像液中、0.01~10重量%が好ましい。又、最適な現像を行えるように上記の界面活性剤を複数を組み合わせて使用してもよい。

【0055】現像液は、作業者の安全性、環境への配慮から水系の現像液が好ましく、必要に応じてエタノール、イソプロパノール、セロソルブ、グリセリン、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン等の水と混和し得る有機溶媒を混合してもよい。

【0056】また、現像液には、炭酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸カリウム、ケイ酸ソーダ、硫酸ソーダ、ホウ酸ソーダ、酢酸ソーダ、酢酸マグネシウム、クエン酸ソーダ、コハク酸ソーダ等の中性、酸性またはアルカリ性の無機または有機の塩類；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の高分子系添加剤；pH調整のための硫酸、塩酸、リン酸等の酸、水酸

化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ；その他、粘度調整剤、分散安定剤、凝集剤、ゼオライト等の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0057】なお、現像は感光性樹脂印刷用原版を現像液に浸漬し、必要ならばブラシで感光性樹脂層を擦り、未硬化部分を除去して行う。現像時の温度は30～50℃が好ましい。

【0058】このようにして得られた感光性樹脂印刷版は、ゴム弾性を有し、フレキシ印刷版として有用である。また、耐インク性、インクの転移性、耐刷性にも優れている。

【0059】なお、本発明の感光層を構成する組成物は、フレキシ印刷版用として使用する以外にフォシレジスト用、サンドブラスト用にも適用でき、他に紫外線により硬化するエラストマーとしての用途、接着剤、フィルム、塗料等にも使用できる。

【0060】

【実施例】以下本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0061】＜親水性ポリマーの製造＞ヘキサメチレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製）119.0部、ジメチロールプロピオン酸（藤井義通商）62.0部、ポリテトラメチレングリコール（G-850、保土ヶ谷化学（株）製）29.0部およびジラウリル酸ジ n -ブチルスズ5.0部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、この溶液を攪拌機の付いた1リットルフラスコに入れ、攪拌を続けながら65℃に加熱し2時間反応を続けた。これとは別の容器で、末端にアミノ基を有するアクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー（Hycar ATBNX 1300 X16、宇部興産（株）製）184.0部をテトラヒドロフラン270部に溶解した溶液を、上記の1リットルフラスコ内に室温下で攪拌しながら添加した。このポリマー溶液からテトラヒドロフランを減圧留去し、減圧乾燥して数平均分子量が6700のポリマーを得た。次にこのポリマー100部をメチルエチルケトン100部に溶解し、これに水酸化リチウム4.8部をメチルアルコール100部に溶解した溶液を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分攪拌することにより、親水性ポリマーを得た。

【0062】実施例1

上記親水性ポリマー10部、疎水性ポリマーとして、塩素化ポリエチレン（ダイソラックH-135、ダイソー（株）製）45部、スチレン・ブタジエンゴムラテックス（平均粒子径：0.3 μ m、Tg：-58℃、NIPOL 4850A、日本ゼオン（株）製）15部、ブタジエンオリゴアクリレート（PB-A、共栄社（株）製）28.5部、ベンジルジメチルケタール（イルガキュア651、チバガイギー（株）製）1部およびハイド

ロキノンモノメチルエーテル0.5部を、トルエン40部と水10部の混合溶媒に溶解または分散させた。これを加熱ニーダーを用いて105℃で混練し、脱泡させた。得られた感光性樹脂組成物を、厚み125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムと、これとは別の同じポリエチレンテレフタレートフィルム上に2 μ mのポリビニルアルコールを片面にコートしたフィルム間（ポリビニルアルコール層が感光性樹脂組成物と接触するように）で、ヒートプレス機で105℃、100kg/cm²の圧力で1分間加熱加圧することにより、厚さ2.8mmの感光性樹脂原版を作成した。

【0063】実施例2

実施例1において、スチレン・ブタジエンゴムラテックスの代わりに、ブタジエンゴムラテックス（平均粒子径：0.3 μ m、Tg：-80℃、NIPOL LX111A、日本ゼオン（株）製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂原版を得た。

【0064】実施例3

実施例1において、スチレン・ブタジエンゴムラテックスの代わりに、スチレン・ブタジエンゴムラテックス（平均粒子径：0.1 μ m、Tg：23℃、NIPOL SX1103、日本ゼオン（株）製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂原版を得た。

【0065】比較例1

実施例1において、スチレン・ブタジエンゴムラテックスの代わりに、スチレン・ブタジエンゴム（SBR1507 日本合成ゴム（株）製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂原版を得た。

【0066】比較例2

実施例1において、スチレン・ブタジエンゴムラテックスの代わりに、ブタジエンゴム（BR02L 日本合成ゴム（株）製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂原版を得た。

【0067】実施例1～3および比較例1～2で得られた感光性樹脂原版について、現像速度、硬度、反発弾性、分散相の最大粒子径、平均粒子径、粒子径の標準偏差、変動係数、レリーフ形状の再現性について測定または評価した。

【0068】＜測定方法＞

1. 現像速度

得られた感光性樹脂原版について、ポリビニルアルコール層を有する方のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して感光性樹脂層上にポリビニルアルコール層を残し、画像を有するネガフィルムをその上に密着させて水銀灯（第日本スクリーン（株）製）で照度25W/m²、5分間露光を行った。ネガフィルムを除いた後、ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ（ベレックスNB-L、花王（株）製）2重量部を含有する現像液に、40℃、15分間浸漬し、ブラシで感光性樹脂層を擦って現像を行い、レリーフ深度を測定し（単位mm/15mi

n)、これを現像速度として評価した。

【0069】2. 硬度

得られた感光性樹脂原版について、JIS-K6301に準じるスプリング式硬さ試験(A型)法により、20℃で測定した。

3. 反発弾性

φ10mm(重さ4.16g)の鋼鉄製ボールを20cmの高さより、得られた感光性樹脂原版上に落下させ、跳ね戻る高さ(a)を読み取り、 $(a/20) \times 100$ (%)の値で反発弾性を評価した。

【0070】4. 分散相の最大粒子径、平均粒子径、粒子径の標準偏差、変動係数

得られた感光性樹脂原版に対して露光を行う。そしてSEM(走査型電子顕微鏡)を用いてこの露光済みの感光性樹脂層の相構造写真(倍率1000倍)を撮り、この写真上にPETフィルムを貼り、分散相のマーキングを行う。マーキング済みのPETフィルムを画像解析装置(Image Analyzer V10東洋紡績(株)製)のステージに置く。CCDカメラ(XC-7*

*7、(株)ソニー製)を用いて画像の読み込みを行い、上述の画像解析装置を用いて平均粒子径を個々の分散相の面積から算出する。この時、同時に標準偏差、変動係数および最大粒子径も算出される。ここでいう変動係数とは以下の式で表される。

$$\text{変動係数} = (\text{分散相の粒子径の標準偏差} / \text{分散相の平均粒子径}) \times 100$$

【0071】5. レリーフ形状の再現性

150線、3%の網点を含んだネガフィルムを用いて、得られた感光性樹脂原版を現像し、得られたレリーフ上の150線、3%の網点を反射型光学顕微鏡を用いて網点形状の観察をおこない、以下の3段階に評価した。

○・・・網点飛びがほとんど観察されず、網点の形状もきれいである。

△・・・網点飛びが若干観察され、網点の形状が部分的に欠けている。

×・・・網点飛びが多数観察される。

【0072】

【表1】

	現像速度 (mm/15min)	硬度 (度)	反発弾性 (%)	最大粒子径 (μm)	平均粒子径 (μm)	標準偏差 (μm)	変動係数 (%)	レリーフ 再現性
実施例1	1.0	6'3	40	4.27	1.18	0.51	43.2	○
実施例2	1.5	60	40	3.93	1.05	0.41	39.0	○
実施例3	1.0	63	40	3.18	1.21	0.50	41.3	○
比較例1	1.0	63	35	29.2	4.34	3.51	80.8	△
比較例2	1.5	60	35	27.3	4.14	3.40	82.1	△

【0073】表1から、実施例1～3で得られた感光性樹脂原版については、現像速度、硬度および反発弾性が良好であり、分散相の最大粒子径、平均粒子径、粒子径の標準偏差、変動係数が好適な範囲であったため、レリーフの網点の飛びや欠けがなくレリーフ形状の再現性が良好であった。一方、比較例1～2で得られた感光性樹脂原版については、現像速度、硬度および反発弾性が良好であったが、分散相の最大粒子径、平均粒子径、粒子径の標準偏差、変動係数が好適な範囲外であったため、レリーフの網点の飛びや欠けがあり、レリーフ形状の再

現性が劣っていた。

【0074】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、感光層中の分散相の粒子径を制御して粗大粒子がほとんどなく、同時に水系現像液で現像可能でかつ耐インキ性に優れた感光性樹脂印刷用原版を提供できるので、この原版より得られる印刷版のレリーフの造形性、再現性を向上させ、印刷性を向上させることが可能となった。